

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-123873

(P2000-123873A)

(43) 公開日 平成12年4月28日 (2000. 4. 28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テマコト (参考)

B 5 H 0 2 9

Z

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平10-295778

(22) 出願日

平成10年10月16日 (1998. 10. 16)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 明石 寛之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(72) 発明者 柴本 悟郎

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外2名)

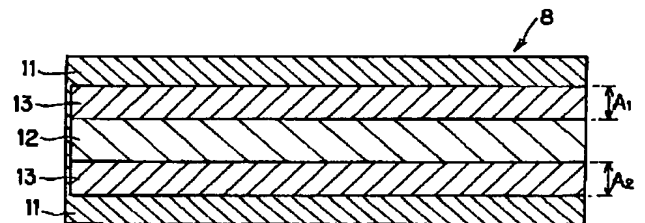
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 電池の放電負荷特性を損なわせることなく、エネルギー密度を向上させる。

【解決手段】 帯状の正極集電体の両面に正極活物質層が形成されてなる正極と、帯状の負極集電体の両面に負極活物質層が形成されてなる負極とが積層巻回され、正極と負極との間に固体電解質層が形成されてなる巻回電極体を有し、正極において正極集電体の両面にそれぞれ形成されている一対の正極活物質層の層厚和Aとし、負極において負極集電体の両面にそれぞれ形成されている一対の上記負極活物質層の層厚和Bとすると、正極活物質層の膜厚和Aが60～150 $\mu$ mの範囲にあり、負極活物質層の膜厚和Bに対する正極活物質層の膜厚和Aの厚み比A/Bが0.5から1.2の範囲にある。



正極上に形成されたゲル状電解質層を説明する縦断面図

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 帯状の正極集電体の両面に正極活物質層が形成されてなる正極と、帯状の負極集電体の両面に負極活物質層が形成されてなる負極とが積層巻回され、当該正極と当該負極との間に固体電解質層が形成されてなる巻回電極体を有する固体電解質電池において、上記正極において上記正極集電体の両面にそれぞれ形成されている一対の上記正極活物質層の層厚和 A とし、上記負極において上記負極集電体の両面にそれぞれ形成されている一対の上記負極活物質層の層厚和 B とすると、上記正極活物質層の膜厚和 A が  $60 \sim 150 \mu\text{m}$  の範囲にあり、上記負極活物質層の膜厚和 B に対する当該正極活物質層の膜厚和 A の厚み比  $A/B$  が 0.5 から 1.2 の範囲にあることを特徴とする固体電解質電池。

【請求項 2】 上記固体電解質層は、ポリフッ化ビニリデン及びその共重合体からなるゲル状電解質を用いて形成されていることを特徴とする請求項 1 記載の固体電解質電池。

【請求項 3】 上記固体電解質層は、ポリフッ化ビニリデン及びヘキサフルオロプロピレンの共重合体からなるゲル状電解質を用いて形成されていることを特徴とする請求項 2 記載の固体電解質電池。

【請求項 4】 上記固体電解質層は、ポリフッ化ビニリデンに対してヘキサフルオロプロピレンが 8 重量%未満の割合で共重合された高分子からなるゲル状電解質を用いて形成されていることを特徴とする請求項 3 記載の固体電解質電池。

【請求項 5】 上記固体電解質層は、ポリフッ化ビニリデンに対してヘキサフルオロプロピレンが 3 重量%以上、7.5 重量%以下の割合でブロック共重合された高分子からなるゲル状電解質を用いて形成されていることを特徴とする請求項 4 記載の固体電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体又はゲル状の電解質を用いた固体電解質電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、ビデオカメラや携帯電話等の電子機器の高性能化、小型化には目覚ましいものがあり、これら電子機器の電源となる二次電池についてもより小型化、高容量化されることが望まれている。従来、二次電池としては、鉛蓄電池、ニッケルカドミウム電池等が用いられている。さらに、新たな二次電池としては、金属リチウム又はリチウム合金を負極活物質として用いた非水電解液二次電池の開発が活発に行われている。

【0003】 しかしながら、金属リチウム又はリチウム合金を負極活物質として用いる非水電解液二次電池は、高いエネルギー密度を有する二次電池となり得るものであるが、リチウムの dendrite 生長による性能劣化やリチウムの粉末化による充放電サイクル寿命の低下等の

欠点がある。これに対して、負極活物質として炭素材料のようなリチウムイオンをドープ・脱ドープすることが可能な物質を用いるとともに、正極活物質としてリチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等のリチウム複合酸化物を用いた非水電解液二次電池は、電極反応時においてリチウム金属の析出溶解反応を伴わないことから、優れた充放電サイクル寿命を備えている。

【0004】 最近、このような負極に炭素材料又は黒鉛等を用いた非水電解液二次電池において、固体又はゲル状の電解質を用いる、いわゆる固体電解質電池が提案されている。その中でも、高分子材料を非電解液で可塑化したゲル状電解質を用いた固体電解質電池は、室温で比較的高いイオン伝導性を示すことから、これからの二次電池として有望視されている。

【0005】 このような固体電解質電池は、液漏れの心配がなく従来のような外装缶による封止構造を必要としないことから、例えば、正極及び負極からなる巻回電極体を防湿性ラミネートフィルムで封入することにより電池を作製することができる。したがって、固体電解質電池は、従来に比べて軽量化、薄型化することができ、電池のエネルギー密度をより向上させることができる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような固体電解質電池においては、ゲル状電解質のイオン伝導度が非水電解液と比べて半分以下であることから、放電負荷特性が非水電解液二次電池に比べて劣るといった問題があった。

【0007】 そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、電池の放電負荷特性を損なわせることなく、エネルギー密度を向上させた固体電解質電池を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成する本発明に係る固体電解質電池は、帯状の正極集電体の両面に正極活物質層が形成されてなる正極と、帯状の負極集電体の両面に負極活物質層が形成されてなる負極とが積層巻回され、正極と負極との間に固体電解質層が形成されてなる巻回電極体を有し、正極において正極集電体の両面にそれぞれ形成されている一対の正極活物質層の層厚和 A とし、負極において負極集電体の両面にそれぞれ形成されている一対の上記負極活物質層の層厚和 B とすると、正極活物質層の膜厚和 A が  $60 \sim 150 \mu\text{m}$  の範囲にあり、負極活物質層の膜厚和 B に対する正極活物質層の膜厚和 A の厚み比  $A/B$  が 0.5 から 1.2 の範囲にあることを特徴とする。

【0009】 以上のように構成された本発明に係る固体電解質電池によれば、ゲル状電解質を用いた固体電解質電池における正極活物質層の層厚和 A と、負極活物質層の層厚和 B に対する正極活物質層の膜厚和 A の厚み比  $A/B$  との最適値を求めることにより、電池の放電負荷特

性を損なわせることなく、電池を高エネルギー密度化することができる。

#### 【0010】

【実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。本発明の実施の形態として示すポリマーリチウムイオン二次電池1は、図1及び図2に示すように、巻回電極体2に接続された外部端子となる正極リード線3及び負極リード線4を外へ導出しつつ、この巻回電極体2が、外装部材5である上部ラミネートフィルム6と下部ラミネートフィルム7とにより封入されてなる。

【0011】巻回電極体2は、図3に示すように、正極8と負極9とがセパレータ10を介して積層巻回され、この正極8とセパレータ10との間及び負極9とセパレータ8との間にそれぞれゲル状電解質層11が形成されてなる。

【0012】正極8は、図4に示すように、正極集電体12の両面に正極活物質層13が形成されてなる。また、正極8には、図5に示すように、その両面の正極活物質層13上にゲル状電解質層11が形成されている。

【0013】ここで、正極8においては、図4及び図5に示すように、正極集電体12の両面にそれぞれ形成されている正極活物質層13の厚さが $A_1$ 、 $A_2$ とされ、これら一対の正極活物質層13の膜厚和が $A$ とされている。したがって、正極活物質層13の膜厚和 $A$ は、 $A_1 + A_2$ として求めることができる。

【0014】正極集電体12としては、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔を使用することができる。これら金属箔は、多孔性金属箔とすることが好ましい。金属箔を多孔性金属箔とすることで、集電体と電極層との接着強度を高めることができる。このような多孔性金属箔としては、パンチングメタルやエキスパンドメタルの他、エッチング処理のよって多数の開口部を形成した金属箔等を使用することができる。

【0015】正極活物質層13を形成するには、正極活物質として、目的とする電池の種類に応じて金属酸化物、金属硫化物又は特定の高分子材料を用いることができる。正極活物質としては、 $Li_xMO_2$  ( $M$ は1種類以上の遷移金属、好ましくは $Co$ 、 $Ni$ 、又は $Mn$ を表し、 $x$ は電池充放電状態によって異なり、 $0.05 \leq x \leq 1.12$ である。)を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属としては、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Mn$ 等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_{1-y}Co_yO_2$  (但し、 $0 < y < 1$ )、 $LiMn_2O_4$ 等を挙げることができる。

【0016】なお、正極活物質層13を形成するには、これら正極活物質を2種類以上の混合物として使用して

もよい。また、正極活物質層13を形成するに際して、公知の導電剤や結着剤等を含有させてもよい。

【0017】正極8は、図6に示すように、長手方向の一方端部に正極リード線12の幅に合わせて正極集電体12が露呈した正極集電体露呈部分12aを有している。この正極集電体露呈部分12aには、正極リード線3が幅方向の一方端部から導出されるように取り付けられている。

【0018】負極9は、図7に示すように、負極集電体14の両面に負極活物質層15が形成されてなる。また、負極9には、図8に示すように、その両面の負極活物質層15上にゲル状電解質層11が形成されている。

【0019】ここで、負極9においては、図7及び図8に示すように、負極集電体の両面にそれぞれ形成されている負極活物質層の厚さが $B_1$ 、 $B_2$ とされ、これら一対の負極活物質層の膜厚和を $B$ とされている。したがって、負極活物質層の膜厚和 $B$ は、 $B_1 + B_2$ として求めることができる。

【0020】負極集電体14としては、例えば、銅箔、ニッケル箔、ステンレス箔等の金属箔等を使用することができる。これら金属箔は、多孔性金属箔とすることが好ましい。金属箔を多孔性金属箔とすることで、集電体と電極層との接着強度を高めることができる。このような多孔性金属箔としては、パンチングメタルやエキスパンドメタルの他、エッチング処理のよって多数の開口部を形成した金属箔等を使用することができる。

【0021】負極活物質層15を形成するには、負極活物質として、リチウムをドーブ・脱ドーブできる材料を使用することが好ましい。リチウムをドーブ・脱ドーブすることができる材料としては、例えば、グラファイト、難黒鉛化炭素系材料、易黒鉛系炭素材料等がある。このような炭素材料としては、具体的には、熱分解炭素類、コークス類、アセチレンブラック等のカーボンブラック類、黒鉛、ガラス状炭素、活性炭、炭素繊維、有機高分子焼成体、コーヒー豆焼成体、セルロース焼成体、竹焼成体等を挙げることができる。

【0022】なお、負極活物質層15を形成するには、これら負極活物質を2種類以上の混合物として使用してもよい。また、負極活物質層15を形成するに際して、公知の導電剤や結着剤等を含有させてもよい。

【0023】負極9は、図9に示すように、長手方向の一方端部に負極リード線4の幅に合わせて負極集電体14が露呈した負極集電体露呈部分14aを有している。この負極集電体露呈部分14aには、負極リード線4が幅方向の一方端部から導出されるように取り付けられている。

【0024】セパレータ10としては、微多孔質薄膜を使用することが好ましく、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、又はその複合体等を挙げることができる。さらに好ましくは、界面活性剤やコロナ放電処理等を利

用して電解液に対する濡れ性を向上させた微多孔質薄膜を使用することが好ましい。これにより、電池の内部抵抗の増加を抑えることができる。

【0025】ゲル状電解質層11を形成するには、非水溶媒として、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチラクトン、γ-バレロラクトン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサン、酢酸メチル、プロピレン酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、2,4-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール、4-プロモベラトロール等を単独若しくは2種類以上の混合溶媒として使用することができる。

【0026】なお、非水溶媒としては、外装部材5として防湿性ラミネートフィルムを使用した場合、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、又はγ-ブチラクトン、2,4-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソール、4-プロモベラトロール等の沸点が150℃以上の溶媒を組み合わせ使用することが好ましい。

【0027】ゲル状電解質層11を形成するには、電解質塩として、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等のリチウム塩を単独若しくは2種類以上混合して使用することができる。なお、電解質塩の添加量は、良好なイオン伝導度が得られるようにゲル状電解質中の非水電解液におけるモル濃度が0.10~2.0mol/lなるように調製することが好ましい。

【0028】ゲル状電解質層11を形成するには、ゲル状電解質に用いられる高分子材料として、ポリフッ化ビニリデン及びポリフッ化ビニリデンの共重合体を使用することができ、共重合モノマーとしては、例えば、ヘキサフルオロプロピレンやテトラフルオロエチレン等を挙げることができる。

【0029】また、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、例えば、ポリアクリロニトリル及びポリアクリロニトリルの共重合体を使用することができる。共重合モノマー（ビニル系モノマー）としては、例えば、酢酸ビニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、イタコン酸、水素化メチルアクリレート、水素化エチルアクリレート、アクリルアミド、塩化ビニル、フッ化ビニリデン、塩化ビニリデン等を挙げることができる。さらに、アクリロニトリルブタジエンゴム、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ポリエチレンプロピレンジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル塩化ビニル樹脂、アクリロニトリルメタアクリレート樹脂、アクリロニトリルアクリレート樹脂等を使用するこ

とができる。

【0030】また、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、ポリエチレンオキシド及びポリエチレンオキシドの共重合体を使用することができる。共重合モノマーとしては、例えば、ポリプロピレンオキシド、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等を挙げることができる。

【0031】その他、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、ポリエーテル変性シロキサン、及びその共重合体を使用することができる。

【0032】なお、ゲル状電解質に用いられる高分子材料としては、これらを単独又は2種類以上混合して使用することができる。

【0033】なお、ゲル状電解質層11においては、良好なゲル状電解質とするために、高分子材料の添加量を電解液の重量に対して例えば5~50%程度の重量となるように添加することが好ましい。また、ゲル状電解質層11においては、固体電解質としてゲル状電解質を用いたが、室温で1mS/cm以上のイオン伝導度を示すものであればゲル状の固体電解質に限定されるものではなく、例えば、上述した電解質塩を含有する非水溶媒を膨潤した高分子材料からなる高分子固体電解質であってもよい。固体電解質に用いられる高分子材料としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン等を使用することができる。

【0034】なお、積層電極体2においては、正極8と負極9との間にセパレータを配する構成とされたが、係る構成に限定されるものではなく、この正極8と負極9との間にセパレータを配することなくゲル状電解質層10が形成された構成であってもよい。

【0035】正極リード線3及び負極リード線4は、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス等の金属材料を使用することができ、例えば、薄板状又はメッシュ状に加工される。正極リード線3及び負極リード線4は、例えば、抵抗溶接、超音波溶接等の方法を用いて正極集電体露呈部分12a及び負極露呈部分14aにそれぞれ取り付けられる。

【0036】外装部材5においては、図10に示すように、防湿性を有するものであればよく、例えば、ナイロンフィルム16、アルミニウム箔17、及びポリエチレンフィルム18をこの順に張り合わせた3層から形成されている。外装部材5においては、図1及び図2に示すように、上部ラミネートフィルム6が巻回電極体2を収納するのに合わせて融着部分となる外縁部分6aを残して膨らみを持たせた形状とされている。

【0037】外装部材5においては、巻回電極体2を封入する際、上部ラミネートフィルム6と下部ラミネートフィルム7とが互いのポリエチレンフィルム側を内面と

して、この上部ラミネートフィルム6の外縁部分6aと下部ラミネートフィルム7とが熱融着により張り合わされ、減圧封止される。このとき、外装部材5は、正極リード線3及び負極リード線4をこの外装部材5から外部に導出しつつ、巻回電極体2を封入することになる。

【0038】なお、外装部材5においては、係る構成に限定されるものでなく、例えば、略袋状に成形されたラミネートフィルムにより積層電極体2が封入される構成であってもよい。この場合、外装部材5の内部に積層電極体2を収納した後、この収納口から負極リード線3及び正極リード線4を外部に導出しつつ、減圧封止される。

【0039】ここで、巻回電極体2を外装部材5に封入するに際しては、図1、図2、及び図11に示すように、外装部材5と正極リード線3及び負極リード線4との接触部分に、ポリオレフィン樹脂からなる上下2枚の融着フィルム19がこの正極リード線3及び負極リード線4を挟み込むようにして設けられる。

【0040】融着フィルム19としては、正極リード線3及び負極リード線4の対して接着性を有するものであればよく、例えば、ポリオレフィン樹脂としてポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレン、及びこれらの共重合体等を挙げることができる。なお、融着フィルム19においては、その熱融着前の厚みが20～200 $\mu$ mの範囲にあることが好ましい。この熱融着前の厚みを20以上としたのは、これよりも薄い場合に取扱性が悪くなるからである。逆に、この熱融着前の厚みを200以下としたのは、これよりも厚い場合に水分が透過しやすくなり電池内部の気密性を保つことが困難となるからである。

【0041】したがって、巻回電極体2を外装部材5に封入するに際しては、融着フィルム19が熱融着により溶融することで、正極リード線3及び負極リード線4と外装材5との密着性をより向上させることができる。

【0042】以上のように構成された本発明に係るポリマーリチウムイオン二次電池1においては、正極活物質層13の膜厚和Aが60～150 $\mu$ mの範囲にあり、負極活物質層15の膜厚和Bに対する正極活物質層13の膜厚和Aの厚み比A/Bが0.5から1.2の範囲にあることを特徴とするものである。

【0043】このように、固体電解質電池における正極活物質層の膜厚和Aと、負極活物質層の膜厚和Bに対する正極活物質層の膜厚和Aの厚み比A/Bとの最適値を求めたことによって、電池の放電負荷特性を向上させ、電池をより高エネルギー密度化させることができる。

【0044】また、ゲル状電解質層11においては、ゲル状電解質としてポリフッ化ビニリデンを使用する場合には、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリ四フッ化エチレン等が共重合された多元系高分子からなるゲル状電解質を用いて形成されていることが好ましい。さらに好ましくは、ポリフッ化ビニリデン及びポリヘキサフルオロ

プロピレンの共重合体からなるゲル状電解質を用いて形成されていることが好ましい。これにより、より機械的強度の高いゲル状電解質を得ることができる。

【0045】また、ゲル状電解質層11においては、ポリフッ化ビニリデンに対してヘキサフルオロプロピレンが8重量%未満の割合で共重合された高分子からなるゲル状電解質を用いて形成されていることが機械的強度を高める上で好ましい。さらに好ましくは、ポリフッ化ビニリデンに対してヘキサフルオロプロピレンが3重量%以上、7.5重量%以下の割合でブロック共重合された高分子からなるゲル状電解質を用いて形成されていることが好ましい。

【0046】ヘキサフルオロプロピレンの割合を7.5重量%以下としたのは、これよりも多くなると膜強度が不足する虞れがあるからである。逆に、3重量%以上としたのは、これ未満であるとヘキサフルオロプロピレンを共重合することによる溶媒保持能力の向上の効果が不足し、十分な量の溶媒を保持できないからである。

【0047】なお、正極活物質層の膜厚和Aと負極活物質層の膜厚和Bとの総和A+Bについては、500 $\mu$ m以下となることが好ましく、さらに好ましくは、300 $\mu$ m以下となることが好ましい。

#### 【0048】

【実施例】以下、本発明に係るポリマーリチウムイオン二次電池を実際に作製した実施例について説明する。また、これら実施例と比較するために作製した比較例について説明する。

#### 【0049】実施例1

実施例1では、正極を作製するのに、まず、市販の炭酸リチウムと炭酸コバルトとをリチウム原子とコバルト原子とが1:1の組成比となるように混合し、空気中で900℃で5時間焼成して得られたコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)を正極活物質とし、このコバルト酸リチウムを91重量%、導電剤としてカーボンブラック6重量%、及び結着剤としてポリフッ化ビニリデン3重量%を混合して正極合剤とした。そして、この正極合剤をN-メチルピロリドン中に分散させてスラリー(ペースト状)とする。次に、得られた正極合剤スラリーを正極集電体となる厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ローラプレス機により圧縮成型して帯状正極を作製した。

【0050】このとき、正極集電体の両面にそれぞれ形成されている正極活物質層の厚さA<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>は、互いに略々等しい膜厚で形成されている。そして、これら一対の正極活物質層の膜厚和Aは、60 $\mu$ mであった。なお、正極活物質層の密度は、3.6g/cm<sup>3</sup>であった。

【0051】負極を作製するには、まず、黒鉛90重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量%を混合して負極合剤とした。そして、この負極合剤をN-メチルピロリドン中に分散させてスラリー(ペースト

状)とする。次に、この得られた負極合剤スラリーを負極集電体となる厚さ  $15\mu\text{m}$  の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ローラプレス機により圧縮成型して帯状負極を作製した。

【0052】このとき、負極集電体の両面にそれぞれ形成されている負極活物質層の厚さ  $B_1$ 、 $B_2$  は、互いに略々等しい膜厚で形成されている。そして、これら一対の負極活物質層の膜厚和  $B$  は、 $50\mu\text{m}$  であった。なお、正極活物質層の密度は、 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$  であった。

【0053】したがって、負極活物質層の膜厚和  $B$  に対する正極活物質層の膜厚和  $A$  の厚み比  $A/B$  は、 $1.20$  である。

【0054】負極には、網状銅からなる負極リード線をスポット溶接するとともに、正極には、網状アルミニウムからなる正極リード線をスポット溶接し、これらを外部出力用の端子とした。

【0055】ゲル状電解質層を形成するのは、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとが  $93:7$  の重量比でブロック共重合された高分子材料を用いた。まず、ジメチルカーボネート  $80$  重量部、 $\gamma$ -ブチラクトン  $42$  重量部、エチレンカーボネート  $50$  重量部、プロピレンカーボネート  $8$  重量部、 $\text{LiPF}_6$   $18$  重量部の割合で混合した溶液に対して、 $1$  重量%となるように  $2, 4$ -ジフルオロプロピレンアニソールを加え、さらに同溶液に対して  $10$  重量%となるようにポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体をホモジナイザにて均一に分散させた後、これを  $75^\circ\text{C}$  で加熱攪拌した。そして、この混合液が無色透明に変化した時点で攪拌を終了し、これをドクターブレードを用いて上述した正極及び負極の両面にそれぞれ均一に塗布した後、 $70^\circ\text{C}$  に調製された乾燥炉に  $3$  分間置くことで、正極及び負極の表面に、それぞれ厚さ約  $25\mu\text{m}$  となるゲル状電解質層を形成させた。

【0056】以上のように作製された負極と正極とを積層させながら多数回巻回することで巻回電極体を作製した。このようにして得られた巻回電極体を負極リード線及び正極リード線を外部へ導出しつつ、ラミネートフィルムに減圧封入し、ポリマーリチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0057】実施例 2～実施例 4

実施例 2～実施例 4 では、正極活物質層の膜厚和  $A$  をともに  $60\mu\text{m}$  とし、負極活物質層の膜厚和  $B$  を表 1 に記載した膜厚とする以外は、実施例 1 と同様にして作製した。すなわち、実施例 2～実施例 4 では、負極活物質層の膜厚和  $B$  に対する正極活物質層の膜厚和  $A$  の厚み比  $A/B$  が  $1.00$ 、 $0.80$ 、及び  $0.60$  となるように負極活物質層の膜厚和  $B$  を変化させている。

#### 【0058】実施例 5～実施例 8

実施例 5～実施例 8 では、正極活物質層の膜厚和  $A$  をともに  $90\mu\text{m}$  とし、負極活物質層の膜厚和  $B$  を表 1 に記

載した膜厚に変化させる以外は、実施例 1 と同様にして作製した。すなわち、実施例 5～実施例 8 では、負極活物質層の膜厚和  $B$  に対する正極活物質層の膜厚和  $A$  の厚み比  $A/B$  が  $1.00$ 、 $0.80$ 、及び  $0.60$  となるように負極活物質層の膜厚和  $B$  を変化させている。

#### 【0059】実施例 9～実施例 12

実施例 9～実施例 12 では、正極活物質層の膜厚和  $A$  をともに  $120\mu\text{m}$  とし、負極活物質層の膜厚和  $B$  を表 1 に記載した膜厚に変化させる以外は、実施例 1 と同様にして作製した。すなわち、実施例 9～実施例 12 では、負極活物質層の膜厚和  $B$  に対する正極活物質層の膜厚和  $A$  の厚み比  $A/B$  が  $1.00$ 、 $0.80$ 、及び  $0.60$  となるように負極活物質層の膜厚和  $B$  を変化させている。

#### 【0060】実施例 13～実施例 16

実施例 13～実施例 16 では、正極活物質層の膜厚和  $A$  をともに  $150\mu\text{m}$  とし、負極活物質層の膜厚和  $B$  を表 1 に記載した膜厚に変化させる以外は、実施例 1 と同様にして作製した。すなわち、実施例 13～実施例 16 では、負極活物質層の膜厚和  $B$  に対する正極活物質層の膜厚和  $A$  の厚み比  $A/B$  が  $1.00$ 、 $0.80$ 、及び  $0.60$  となるように負極活物質層の膜厚和  $B$  を変化させている。

#### 【0061】比較例 1～比較例 3

比較例 1～比較例 3 では、正極活物質層の膜厚和  $A$  をともに  $60\mu\text{m}$  とし、負極活物質層の膜厚和  $B$  を表 1 に記載した膜厚に変化させる以外は、実施例 1 と同様にして作製した。すなわち、比較例 1～実施例 3 では、負極活物質層の膜厚和  $B$  に対する正極活物質層の膜厚和  $A$  の厚み比  $A/B$  が  $1.40$ 、 $0.40$ 、及び  $0.20$  となるように負極活物質層の膜厚和  $B$  を変化させている。

#### 【0062】比較例 4～比較例 6

比較例 4～比較例 6 では、正極活物質層の膜厚和  $A$  をともに  $90\mu\text{m}$  とし、負極活物質層の膜厚和  $B$  を表 1 に記載した膜厚に変化させる以外は、実施例 1 と同様にして作製した。すなわち、比較例 4～実施例 6 では、負極活物質層の膜厚和  $B$  に対する正極活物質層の膜厚和  $A$  の厚み比  $A/B$  が  $1.40$ 、 $0.40$ 、及び  $0.20$  となるように負極活物質層の膜厚和  $B$  を変化させている。

#### 【0063】比較例 7～比較例 9

比較例 7～比較例 9 では、正極活物質層の膜厚和  $A$  をともに  $120\mu\text{m}$  とし、負極活物質層の膜厚和  $B$  を表 1 に記載した膜厚に変化させる以外は、実施例 1 と同様にして作製した。すなわち、比較例 7～実施例 9 では、負極活物質層の膜厚和  $B$  に対する正極活物質層の膜厚和  $A$  の厚み比  $A/B$  が  $1.40$ 、 $0.40$ 、及び  $0.20$  となるように負極活物質層の膜厚和  $B$  を変化させている。

#### 【0064】比較例 10～比較例 12

比較例 10～実施例 12 では、正極活物質層の膜厚和  $A$  をともに  $150\mu\text{m}$  とし、負極活物質層の膜厚和  $B$  を表

1に記載した膜厚に変化させる以外は、実施例1と同様にして作製した。すなわち、比較例10～実施例12では、負極活物質層の膜厚和Bに対する正極活物質層の膜厚和Aの厚み比A/Bが1.40、0.40、及び0.20となるように負極活物質層の膜厚和Bを変化させている。

#### 【0065】比較例13～比較例19

比較例13～比較例18では、正極活物質層の膜厚和Aをともに180 $\mu\text{m}$ とし、負極活物質層の膜厚和Bを表\*

\*1に記載した膜厚に変化させる以外は、実施例1と同様にして作製した。すなわち、比較例13～実施例18では、負極活物質層の膜厚和Bに対する正極活物質層の膜厚和Aの厚み比A/Bが1.40、1.20、1.00、0.80、0.60、0.40、及び0.20となるように負極活物質層の膜厚和Bを変化させている。

#### 【0066】

##### 【表1】

	正極膜厚和A ( $\mu\text{m}$ )	負極膜厚和B ( $\mu\text{m}$ )	膜厚比 A/B	容量比 (%)	エネルギー密度 (Wh/l)
実施例1	60	50	1.20	93	205
実施例2	60	60	1.00	92	230
実施例3	60	75	0.80	91	223
実施例4	60	100	0.60	94	217
実施例5	90	75	1.20	84	215
実施例6	90	90	1.00	83	242
実施例7	90	113	0.80	82	234
実施例8	90	150	0.60	85	228
実施例9	120	100	1.20	75	226
実施例10	120	120	1.00	75	254
実施例11	120	150	0.80	74	246
実施例12	120	200	0.60	76	239
実施例13	150	125	1.20	68	223
実施例14	150	150	1.00	67	250
実施例15	150	188	0.80	66	242
実施例16	150	250	0.60	69	236
比較例1	60	43	1.40	92	192
比較例2	60	150	0.40	92	206
比較例3	60	300	0.20	90	198
比較例4	90	64	1.40	83	202
比較例5	90	225	0.40	83	216
比較例6	90	450	0.20	81	208
比較例7	120	86	1.40	75	212
比較例8	120	300	0.40	75	227
比較例9	120	600	0.20	73	218
比較例10	150	107	1.40	67	209
比較例11	150	375	0.40	67	224
比較例12	150	750	0.20	66	215
比較例13	180	129	1.40	54	202
比較例14	180	150	1.20	54	216
比較例15	180	180	1.00	54	242
比較例16	180	225	0.80	53	235
比較例17	180	300	0.60	55	229
比較例18	180	450	0.40	54	217
比較例19	180	900	0.20	52	209

#### 【0067】特性評価試験

上述したように作製した実施例1乃至実施例16、比較例1乃至比較例19のポリマーリチウムイオン二次電池について、ポテンシオガルバナスタットを利用した定電流定電圧方式により充放電を行い、容量比及びエネルギー密度を求めるのに必要な放電容量を測定した。なお、測定方法は以下の通りである。

【0068】先ず、200mAの電流値により充電を開始し、閉回路電圧が4.2Vに到達した時点で定電圧充電に切り替える。充電終了は、試験開始後8時間とした。続いて、200mAの定電流条件で放電を行い、閉回路電圧が3.0Vに到達した時点で放電終了とした。

この充放電サイクルについて3サイクル行い、この3サイクル目の放電を行ったときに得られる放電容量を測定した。

【0069】次に、500mAの電流値により充電を開始し、閉回路電圧が4.2Vに到達した時点で定電圧充電に切り替える。充電終了は、試験開始後3時間とした。続いて、3000mAの定電流条件で放電を行い、閉回路電圧が3.0Vに到達した時点で放電終了とした。この4サイクル目の放電を行ったときに得られる放電容量を測定した。

【0070】容量比は、得られた3サイクル目の放電容量と4サイクル目の放電容量との比を次式により求める

ことで評価した。

【0071】

【数1】

4サイクル目の放電容量

容量比 =  $\frac{\text{4サイクル目の放電容量}}{\text{3サイクル目の放電容量}} \times 100$

3サイクル目の放電容量

【0072】エネルギー密度は、得られた3サイクル目の放電容量、平均放電電圧、及び電池体積により求めることで評価した。

【0073】これら評価結果を表1に示す。

【0074】次に、得られた評価結果から、図12に示すように、正極活物質層の膜厚和Aが60μm、90μm、120μm、及び180μmの場合について、厚み比と容量比との関係を求めることで評価した。同様に、図13に示すように、厚み比とエネルギー密度との関係を求めることで評価した。

【0075】図12から明らかなように、正極活物質層の膜厚和Aが60μm、90μm、120μm、及び180μmの場合について5つの曲線で示すと、正極活物質層の膜厚和Aが150μm以下の場合には、何れも電池の容量比が65%以上となっていることがわかる。特に、正極活物質層の膜厚和Aが60μmの場合には、何れも電池の容量比が90%以上に達しており、優れた負荷特性を有していることがわかる。

【0076】逆に、正極活物質層の膜厚和Aが180μmの場合には、電池の容量比が50%程度となり、他の電池と比較して十分な容量比が実現されていないことがわかる。

【0077】次に、図13から明らかなように、正極活物質層の膜厚和Aが60μm、90μm、120μm、150μm及び180μmの場合について5つの曲線で示すと、正極活物質層の膜厚和Aを厚くするにしたがって、エネルギー密度が向上していることがわかる。しかしながら、正極活物質層の膜厚和Aが150μmの場合に対して、正極活物質層の膜厚和Aが180μmの場合になると、逆にエネルギー密度が低下していることがわかる。また、正極活物質層の膜厚和Aが60μmの場合に、厚み比A/Bによってはエネルギー密度が200Wh/l以下となり、市場で要求される電池特性を満たしていないことがわかる（この場合、比較例1の厚み比A/Bが1.40である場合、及び比較例3の厚み比A/Bが0.20である場合。）。

【0078】また、何れの曲線についても、厚み比A/Bが大きくなるにしたがって、エネルギー密度が大きくなるのがわかる。そして、1.00となる近傍において、エネルギー密度が最大となり、それ以降、エネルギー密度が減少することがわかる。

\*【0079】以上のことから、正極活物質層の膜厚和Aについては、60~150μmの範囲にあることが好ましく、負極活物質層の膜厚和Bに対する正極活物質層の膜厚和Aの厚み比A/Bが0.5から1.2の範囲にあること好ましいことが明らかとなった。

【0080】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明に係る固体電解質電池によれば、ゲル状電解質を用いた固体電解質電池における正極活物質層の膜厚和Aと、負極活物質層の膜厚和Bに対する正極活物質層の膜厚和Aの厚み比A/Bとの最適値を求めることにより、電池の放電負荷特性を損なわせることなく、電池のエネルギー密度を向上させた固体電解質電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態として示すポリマーリチウムイオン二次電池の構成を説明する分解斜視図である。

【図2】同ポリマーリチウムイオン二次電池の構成を説明する斜視図である。

【図3】同ポリマーリチウムイオン二次電池における巻回電極体の構成を模式的に説明する図である。

【図4】同ポリマーリチウムイオン二次電池における正極の構成を説明する縦断面図である。

【図5】同ポリマーリチウムイオン二次電池における正極上に形成されたゲル状電解質層を説明する縦断面図である。

【図6】同ポリマーリチウムイオン二次電池における正極の構成を説明する平面図である。

【図7】同ポリマーリチウムイオン二次電池における負極の構成を説明する縦断面図である。

【図8】同ポリマーリチウムイオン二次電池における負極上に形成されたゲル状電解質層を説明する縦断面図である。

【図9】同ポリマーリチウムイオン二次電池における負極の構成を説明する平面図である。

【図10】同ポリマーリチウムイオン二次電池におけるラミネートフィルムの構成を説明する要部断面図である。

【図11】図2中、矢印Cから見た要部側面図である。

【図12】厚み比と容量比との関係を示す特性図である。

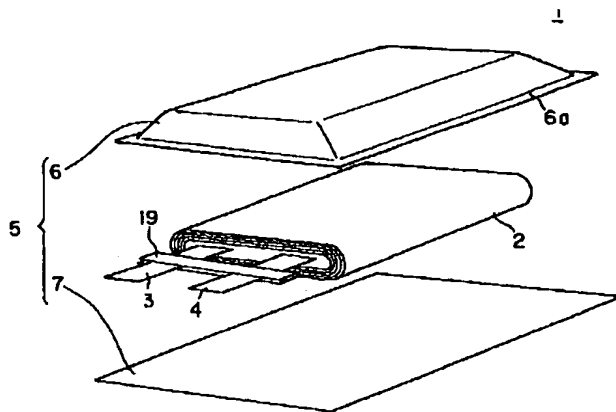
【図13】厚み比とエネルギー密度との関係を示す特性図である。

【符号の説明】

1 ポリマーリチウムイオン二次電池、2 巻回電極体、8 正極、9 負極、11 ゲル状電解質層、12 正極集電体、13 正極活物質層、14 負極集電体、15 負極活物質層

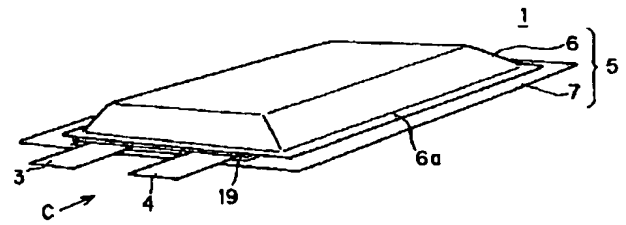


【図1】



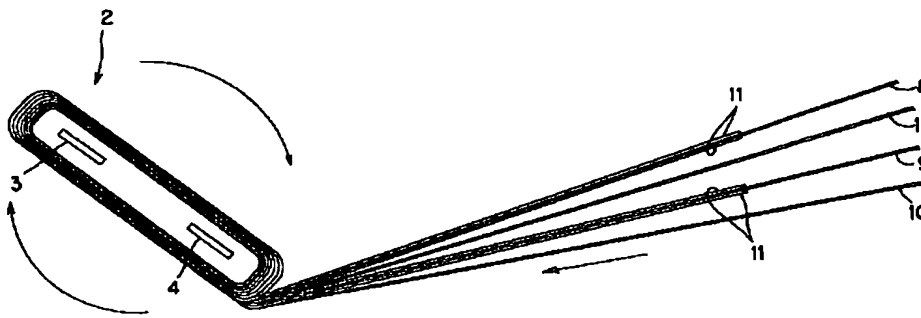
ポリマーリチウムイオン二次電池の分解斜視図

【図2】



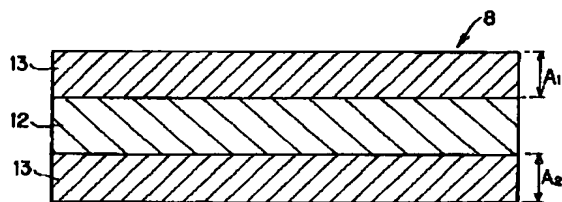
ポリマーリチウムイオン二次電池の斜視図

【図3】



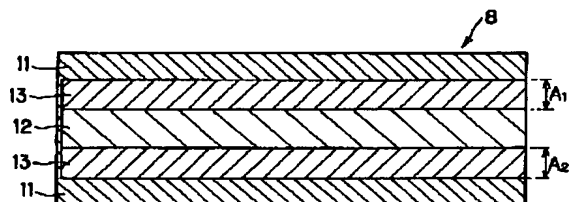
積層電極体の構成を説明する模式図

【図4】



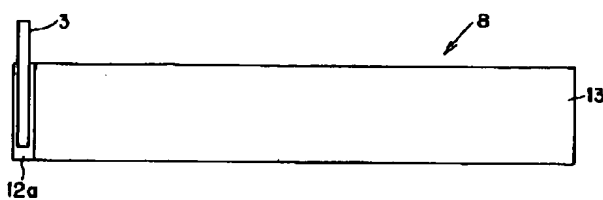
正極の構成を説明する縦断面図

【図5】



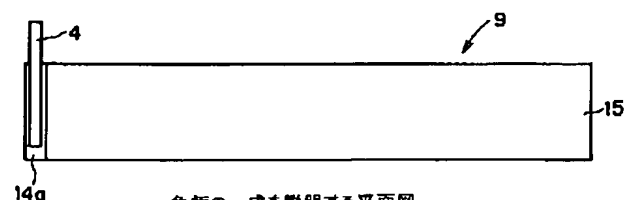
正極上に形成されたゲル状電解質層を説明する縦断面図

【図6】



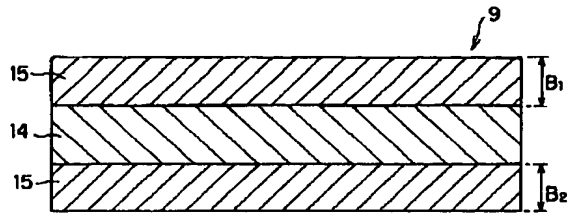
正極の構成を説明する平面図

【図9】



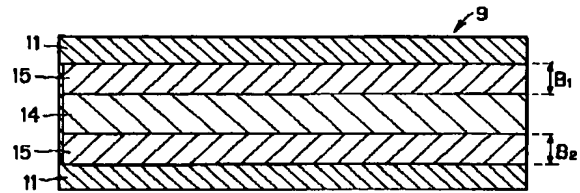
負極の構成を説明する平面図

【図7】



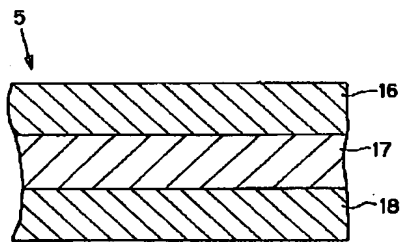
負極の構成を説明する縦断面図

【図8】



負極上に形成されたゲル状電解質層を説明する縦断面図

【図10】



ラミネートフィルムの構成を説明する要部断面図

【図11】

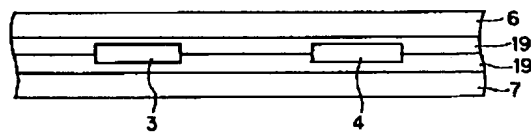
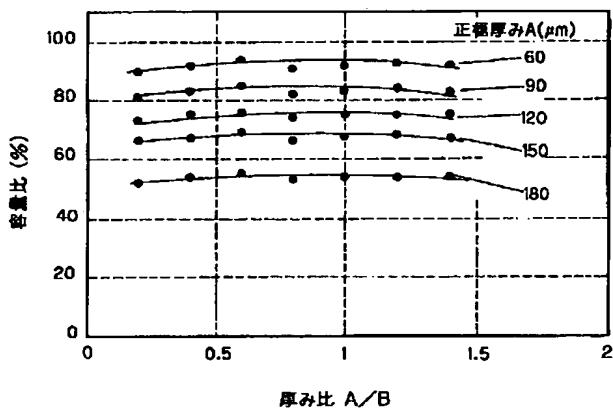


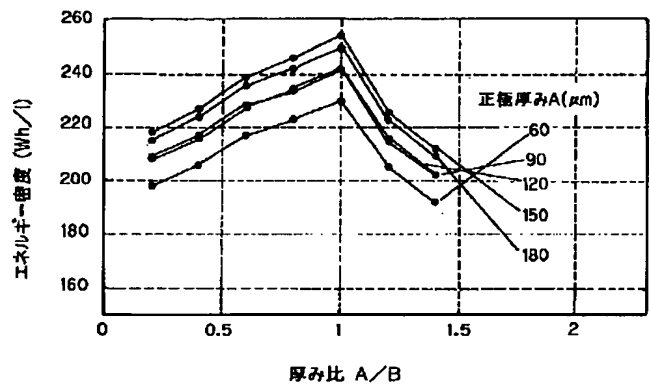
図2中、矢印Cから見た要部側面図

【図12】



厚み比と容量比との関係を示す特性図

【図13】



厚み比とエネルギー密度との関係を示す特性図

フロントページの続き

(72)発明者 後藤 習志  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AM00  
AM16 BJ04 BJ14 HJ01 HJ04